

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-208079

(43)Date of publication of application : 21.12.1982

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/66

(21)Application number : 56-094788

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 18.06.1981

(72)Inventor : IKEDA KONOSUKE  
UBUKAWA SATOSHI  
NAKAJIMA HITOSHI

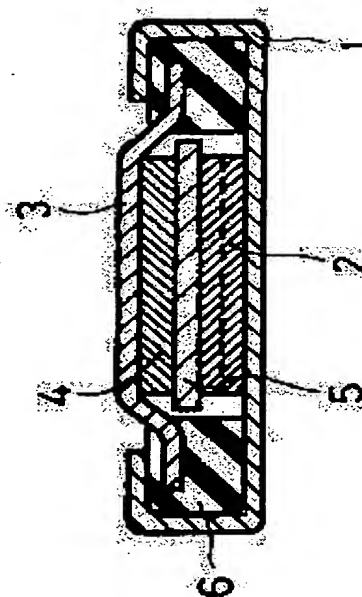
## (54) RECHARGEABLE LITHIUM CELL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve a cycle characteristic of a cell, by mixing a lithium ion into crystal of graphite of an electrode plate and forming a negative pole electrode.

CONSTITUTION: Graphite powder is mixed with 5% fluorine resin, and this mixed powder is molded under pressure, and then performed with heat treatment at 300° C to use this graphite powder molded material as an electrode plate, further this plate is mixed with a lithium ion to obtain a compound between graphite layers, and this compound is formed to a negative pole

4. Graphite is of crystal of carbon in a hexagonal system of stratified construction, if lithium ion is mixed between crystal layers of this graphite, a compound between graphite layers can be obtained. Vanadium pentoxide is used as a positive pole active material, and added with a conductive agent to obtain a mixture, then the mixture is molded under pressure to a stainless wire net of plate core member, and formed to a positive pole 2. At charging, the lithium ion intrudes into crystal of graphite to form a compound between layers, and a dendrite growth phenomenon of lithium is rapidly decreased in a conventional cell, thus deterioration of a cycle characteristic due to an internal short circuit can be improved.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other]

than the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑪ 特許公報(B2)

昭62-23433

⑫ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬公告 昭和62年(1987)5月22日

H 01 M 4/58

2117-5H

発明の数 1 (全2頁)

⑭発明の名称 再充電可能なリチウム電池

⑮特 願 昭56-94788

⑯公 開 昭57-208079

⑰出 願 昭56(1981)6月18日

⑱昭57(1982)12月21日

⑲発明者	池田 宏之助	守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑲発明者	生 川 訓	守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑲発明者	中 島 仁志	守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑲出願人	三洋電機株式会社	守口市京阪本通2丁目18番地	
⑲代理人	弁理士 西野 卓嗣	外1名	
⑲審査官	吉 村 宅 衛		
⑲参考文献	特開 昭51-121739 (JP, A)	特開 昭51-54233 (JP, A)	
	特公 昭48-33459 (JP, B1)	特公 昭48-33460 (JP, B1)	
	特公 昭52-37576 (JP, B2)	特公 昭53-34824 (JP, B2)	

1

2

## ⑳特許請求の範囲

1 充、放電によりドーピング、脱ドーピングされるリチウムを結晶中に混入した黒鉛の層間化合物を負極活物質とする負極を用いたことを特徴とする再充電可能なリチウム電池。

## 発明の詳細な説明

本発明は再充電可能なリチウム電池に関するものである。

リチウムを負極活物質として用いる電池においてはリチウムの電気陰性度が大なるため高エネルギー密度の得られる電池として注目されており、現に正極活物質としてフッ化炭素、二酸化マンガンをを用いる一次電池が市販されている。そして、更に近年に至つては再充電可能な二次電池系の研究が進められているが、この場合一次電池にはない重要な問題が存在する。

即ち、一般に負極は極板芯体、例えばステンレス或いはニッケル製のパンチング板、金網上にリチウム圧延板を圧着するか又は電解によりリチウム金属を析出させたもので構成されているが、充電時、電解液中或いは正極中に存在するリチウムイオンが負極の表面にリチウム金属として析出する際に樹枝状に生長して内部短絡を引起し、満了するサイクル特性を得ることができないという

点である。

本発明者等はこのような点に鑑みて種々実験検討した結果、充、放電反応によりドーピング、脱ドーピングされるリチウムを結晶中に混入した黒鉛の層間化合物を負極活物質とする負極を用いることにより、サイクル特性を飛躍的に改善しうることを見出した。

本発明は上記事実に基づいてなされたものであり、以下その実施例について詳述する。

## 実施例

黒鉛粉末にフッ素樹脂を5%混合し、この混合粉末を加圧成型後300°Cで熱処理した黒鉛粉末成型体を電極基板とし、この基板にリチウムイオンを混入して得た黒鉛層間化合物を負極とする。黒鉛は炭素の結晶であつてその結晶型は六方晶系で層状構造を有するものであり、この黒鉛の結晶層間にリチウムイオンを混入すると黒鉛の層間化合物が得られる。

正極活物質としてV205(五酸化バナジウム)を用い、このV205粉末に導電剤及び結着剤を加えた混合物を極板芯体となるステンレス金網に加圧成型して正極とする。

そして電解液はプロピレンカーボネイトとジメトキシエタンとの混合溶媒に1モルの過塩素酸リ

チウムを溶解したものであり、これをポリプロピレン不織布よりなるセパレータに含浸して使用した。電池電圧は約2.5Vである。

尚、黒鉛の形態としては実施例で示した黒鉛粉末成型体の他に黒鉛焼結板、黒鉛布なども利用できる。

又、黒鉛層間化合物を形成するためにリチウムイオンを黒鉛の結晶中に混入する方法として次の方法がある。即ち、(i)蒸気で混入する方法、(ii)金属を混ぜハロゲン気流中で加熱する方法、(iii)溶媒に溶かして混入する方法、(iv)電気分解による方法などである。

そして本発明電池の性能を確認するためにニッケル板よりなる極板芯体にリチウム圧延板を圧着したるものを負極として用いることを除いて他は実施例と同様の比較電池を作成した。

第1図は本発明電池の縦断面図を示し、図中1は正極2と電気接続された正極外装罐、3は負極4と電気接続された負極外装罐、5は正、負極間に介挿せるセパレータ、6は正負極外装罐を絶縁するための絶縁パッキングである。

第2図は本発明電池Aと比較電池Bとのサイクル特性比較図であり、充放電条件は充電々流100 $\mu$ Aで24時間充電し、放電々流100 $\mu$ Aで放電して放電終止電圧を2.2Vとした。

第2図より明白なるように本発明電池によれば、従来例である比較電池に比してサイクル特性が飛躍的に改善されていることがわかる。

この理由を考案するに本発明電池においてはリチウムを結晶中に混入した黒鉛の層間化合物を負極活物質とする負極を用いているため、充電の際、リチウムイオンはほとんどが黒鉛の結晶中に入りこんで層間化合物を形成するよう作用するため、従来電池におけるリチウムの樹枝状生長現象が激減し、その結果として内部短絡を因とするサイクル特性の劣下が改善されたと考えられる。

又、充電時において一部が電極の表面に電着する際にも電極構成要素の一部となる活物質としての黒鉛微粒子及び電極の細孔を含めて表面積が極めて大なるため、リチウムの電着、溶解の反応活性点が多く、均一な電着、溶解が生じることとも一因と考えられる。

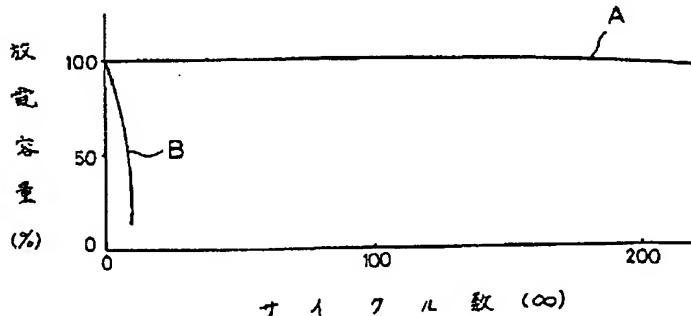
尚、正極活物質としては実施例で示したV2O5以外に、その他周知の各種硫化物、酸化物などが適用でき、更に電解液としても実施例で示したものの以外に溶媒として $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラヒドロフランなど、溶質としてLiAsF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>なども適用できる。

図面の簡単な説明

第1図は本発明電池の縦断面図、第2図は本発明電池と比較電池とのサイクル特性比較図である。

1……正極外装罐、2……正極、3……負極外装罐、4……負極、5……セパレータ、6……絶縁パッキング。

第2図



第1図

